

Docket No.

0638US0/btm

#5/1/02  
1/12/02

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takatoshi NISHIZAWA, et al.

GAU: 1733

SERIAL NO: 09/910,846

EXAMINER:

FILED: July 24, 2001

FOR: LABEL FOR IN-MOLD DECORATING AND LABELED RESIN MOLDED ARTICLE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

RECEIVED  
DEC 05 2001  
TC 1700

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

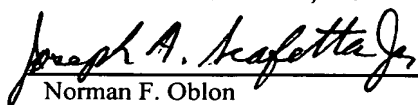
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-221735	July 24, 2000
JAPAN	2001-026954	February 2, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Joseph A. Scafetta, Jr.  
Registration No. 26,803



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

09/910,846



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月24日

出願番号

Application Number:

特願2000-221735

出願人

Applicant(s):

株式会社ユボ・コーポレーション

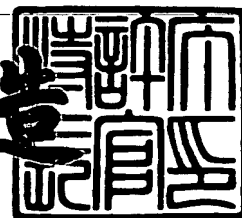
RECEIVED  
DEC 05 2001  
TC 1700

特許庁  
(印)  
印  
印

2001年 7月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3067497

【書類名】 特許願

【整理番号】 OY0023

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

G09F 3/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 2 3 番地 王子油化合成紙株式会社 鹿島工場内

【氏名】 西澤 孝利

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 2 3 番地 王子油化合成紙株式会社 鹿島工場内

【氏名】 椎名 真樹

【特許出願人】

【識別番号】 000122313

【氏名又は名称】 王子油化合成紙株式会社

【代表者】 宇津木 充

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インモールド成形用ラベル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂フィルム基材層（I）、中間層（II）、ヒートシール性樹脂層（III）よりなる多層フィルムであって、中間層（II）が永久帯電防止剤を含有した熱可塑性樹脂組成物よりなるものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル。

【請求項 2】 ヒートシール性樹脂層（III）が、その表面にエンボス加工が施されていることを特徴とする請求項 1 に記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 3】 中間層（II）が、ポリアミド系共重合体の永久帯電防止剤を含有した熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 4】 中間層（II）が、ポリエーテルエステルアミドを主成分とする永久帯電防止剤を含有した熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 5】 中間層（II）が、

成分 a : エチレン系樹脂	50 ~ 90 重量%
成分 b : ポリエーテルエステルアミド	5 ~ 45 重量%
成分 c : 変性低分子量ポリエチレン	1 ~ 20 重量% および
成分 d : ポリアミド樹脂	0 ~ 20 重量%

を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 6】 ヒートシール性樹脂層（III）が、結晶化度が 10 ~ 60 %、数平均分子量が 10,000 ~ 40,000、融点が 50 ~ 130℃ のポリエチレンからなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれかに記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 7】 中間層（II）の肉厚が 0.5 ~ 20  $\mu$ m、ヒートシール性樹脂層（III）の肉厚が 0.5 ~ 20  $\mu$ m の範囲であることを特徴とする請求

項 1 ～ 6 のいずれかに記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 8】 多層フィルムが、少なくとも 1 方向に延伸されているフィルムからなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のインモールド成形用ラベル。

【請求項 9】 多層フィルムが、無機及び／又は有機微細粉末を含有する微多孔性樹脂延伸フィルムからなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のインモールド成形用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラベルを予め金型内に該ラベルの印刷が施こされた表面側が金型壁面に接するようにセットし、金型内に溶融した熱可塑性樹脂のパリソンを導き中空成形して、或いは溶融した熱可塑性樹脂を射出成形して、或いは溶融した熱可塑性樹脂シートを真空成形もしくは圧空成形してラベル貼合容器を製造するインモールド成形に用いるラベルに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、ラベル付きの樹脂成形容器を一体成形するには、金型内に予めブランク又はラベルをインサートし、次いで射出成形、中空成形、差圧成形、発泡成形などにより該金型内で容器を成形して、容器に絵付けなどを行なっている（特開昭 5 8 - 6 9 0 1 5 号公報、ヨーロッパ公開特許第 2 5 4 9 2 3 号明細書参照）。この様なインモールド成形用ラベルとしては、グラビア印刷された樹脂フィルム、オフセット多色印刷された合成紙（例えば、特公平 2 - 7 8 1 4 号公報、特開平 2 - 8 4 3 1 9 号公報参照）、或いは、アルミニウム箔の裏面に高圧法低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体をラミネートし、その箔の表面にグラビア印刷したアルミニウムラベルなどが知られている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のインモールド成形用ラベルやブランクを用いて、インモ

ールド成形によりラベルで加飾されたラベル貼合容器を製造する方法においては、自動ラベル供給装置を用いて金型内にラベルを供給する際に、ラベルの帯電防止機能が不十分であると、特に冬期の低湿度の環境においては積み重ねられたラベル間の静電気が除去されずに、ラベルが2枚あるいはそれ以上が同時に金型内に供給され、正規でない位置にラベルが貼合した容器（不良品）が生じたり、ラベルが脱落して有効に利用されないという問題が生じている。

また、ラベルの製造工程におけるフィルム、合成紙への印刷加工、特にオフセット印刷時に、これらフィルムの給排紙性が悪化し、何度もラベル製造機の停止、再スタートを強いられるという問題が指摘されている。

#### 【0004】

このような問題を解決するために、ラベルのヒートシール性樹脂層であるエチレン系樹脂に、ソルビタンモノオレート、グリセリンモノステアレート等の、移行型の低分子量帯電防止剤を練り込んだインモールド成形用ラベルや、ヒートシール性エチレン系樹脂層の表面に、ポリオキシエチレン誘導体等の低分子量の帯電防止剤を塗布し、乾燥させた帯電防止膜を形成させたインモールド成形用ラベルが提案されている。

しかし、両者のインモールド成形用ラベルとも、帯電防止機能の長期持続性が短いといった欠点や、さらには、前者のインモールド成形用ラベルにおいてはヒートシール性樹脂層に練り込んだ帯電防止剤成分が表面に移行することにより、該ヒートシール性樹脂の容器への融着性能を著しく阻害し、ラベルが容器に融着しない不良品の容器が形成されたり、或いは、容器に貼着したラベルにブリストアが発生した不良品を形成する問題があった。

#### 【0005】

以上のような問題を解決するために、ヒートシール性樹脂に長期持続型で比粘着性の帯電防止機能を有するポリエーテルエステルアミドを含有させることで、首記問題を解決する方法が提案されている（特開平11-352888号公報）。しかしながら、それらをヒートシール性樹脂に練り混んで、押出機とTダイにより押し出し、ラベルを製造する工程において、それらがTダイの出口付近に堆積し劣化する、いわゆるメヤニが大量に発生したり、ヒートシール性樹脂層と接

触する製造ラインのロール表面にそれらが堆積して汚れ、その結果メヤニや汚れが脱落してフィルムに欠陥を生じ、頻繁に製造ラインを停止してダイス先端やロール表面の清掃を強いられるという問題が生じていた。

本発明は、ラベル製造時のメヤニの発生やロール汚れがなく、年間を通して印刷、断裁、打ち抜き加工、金型へのインサートが良好で、ラベルの容器への融着強度が高いラベル貼合容器を与えるインモールド成形用ラベルの提供を目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ⅰ）、中間層（Ⅱ）、ヒートシール性樹脂層（Ⅲ）よりなる多層フィルムであって、中間層（Ⅱ）が永久帯電防止剤を含有した樹脂組成物よりなるものであるインモールド成形用ラベルを提供するものである。

#### 【0007】

##### 【作用】

中間層である熱可塑性樹脂に、ポリアミド系共重合体よりなる永久帯電防止剤を含有させ、さらにその外側にヒートシール性樹脂層を積層することで、ラベル製造時のダイス先端のメヤニやロール汚れを防止し、かつラベルの印刷加工時の給排紙性や断裁時の紙揃いを良好とし、かつインモールド成形時のラベルの金型への挿入時のミスを減少させた。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のインモールド成形用ラベルについてさらに詳細に説明する。

インモールド成形用ラベルの構造：

図1は、中空成形用ラベルの断面の部分拡大図を示したものであり、図中、1はインモールド成形用ラベル、2は印刷、3は熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ⅰ）、4は中間層（Ⅱ）、5はヒートシール性樹脂層（Ⅲ）である。ヒートシール性樹脂層（Ⅲ）は表面にエンボス加工を施し、それによりラベル貼合容器のラベルのブリスターの発生を防ぐことができる。

図 2 は、熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I) として、表面層 (B)、コア層 (A) および裏面層 (C) を有するものを用い、ヒートシール性樹脂層にエンボスを施した別の態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

図 3 は、熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I) として、表面層 (B) およびコア層 (A) を有するものを用い、ヒートシール性樹脂層にエンボスを施した別の態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

#### 【0009】

##### 熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I)

次に本発明に用いられる熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I) の素材としては、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、ポリメチル-1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, 10、ナイロン-6, 12 等のポリアミド系樹脂、ABS樹脂、アイオノマー樹脂等を挙げることができるが、好ましくはポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の融点が130~280℃の範囲の熱可塑性樹脂であり、これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。また主成分の熱可塑性樹脂が、ヒートシール性樹脂層 (III) を構成するオレフィン系樹脂の融点より15℃以上高い融点を有することが好ましい。

#### 【0010】

これらの樹脂の中でもプロピレン系樹脂が、耐薬品性、コストの面などから好ましい。かかるプロピレン系樹脂としては、アイソタクティックまたはシンジオタクティックな立体規則性を示すプロピレン単独重合体、もしくは、プロピレンを主成分とし、これとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を使用される。これら共重合体は、2元系でも3元系でも4元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。

これらの樹脂に無機及び/又は有機微細粉末を配合したフィルム、さらには公知の方法で一方向あるいは二方向に延伸したフィルム、表面に無機フィラーを含

有したラテックスを塗工したフィルム、アルミニウムを蒸着あるいは貼合したフィルムなどが好適に使用できる。

#### 【0011】

熱可塑性樹脂フィルム基材層に使用する無機及び／又は有機微細粉末の種類は特に限定されない。無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、タルク、硫酸バリウム、珪藻土、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素などが挙げられる。なかでも、重質炭酸カルシウム、焼成クレー、タルクが、安価で成形性がよいため好ましい。

有機微細粉末としては、熱可塑性樹脂シートの主要成分樹脂の融点よりは高い融点ないしはガラス転移温度を有するものが使用できる。熱可塑性樹脂フィルム基材層の主成分がオレフィン系樹脂である場合、使用される有機微細粉末としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、環状オレフィンの単独重合体や環状オレフィンとエチレンとの共重合体等で融点が120～300℃、ないしはガラス転移温度が120～280℃を有するものを挙げることができる。

#### 【0012】

これらの中でも、印刷時の寸法安定性、ラベルの金型内への供給性、熱収縮防止性などの面から、熱可塑性樹脂フィルム基材層（I）としては、無機微細粉末を5～30重量%、高密度ポリエチレン0～20重量%およびプロピレン系樹脂を95～50重量%の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルムコア層（A）の片面に、無機微細粉末を15～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂を85～25重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの表面層（B）を、この表面層（B）とは反対のコア層（A）の片面に無機微細粉末を15～65重量%、高密度ポリエチレン0～10重量%およびプロピレン系樹脂85～25重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる裏面層（C）が貼合された微多孔性樹脂延伸フィルム（図2参照）、または、無機微細粉末を5～45重量%、高密度ポリエチレン0～20重量%およびプロピレン系樹脂を95～35重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムコア層（A）の片面に、無機微細粉末を15～65重量%、

高密度ポリエチレン 0～10 重量%およびプロピレン系樹脂を 85～25 重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの表面層 (B) が貼合された微多孔性樹脂延伸フィルム (図 3 参照) などが好ましい。

#### 【0013】

また、容器の色彩をきわだたせるために、ラベルに透明性が要求される場合は、以下のような熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I) も好ましい。すなわち、無機微細粉末を 0～5 重量%、高密度ポリエチレン 0～20 重量%およびプロピレン系樹脂を 100～75 重量%の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルムコア層 (A) の片面に、無機微細粉末を 1～30 重量%、高密度ポリエチレン 0～10 重量%およびプロピレン系樹脂を 99～60 重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの表面層 (B) を、この表面層 (B) とは反対のコア層 (A) の片面に無機微細粉末を 1～30 重量%、高密度ポリエチレン 0～10 重量%およびプロピレン系樹脂 99～60 重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる裏面層 (C) が貼合された樹脂延伸フィルム (図 2 参照)、または、無機微細粉末を 0～5 重量%、高密度ポリエチレン 0～20 重量%およびプロピレン系樹脂を 100～75 重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムコア層 (A) の片面に、無機微細粉末を 1～30 重量%、高密度ポリエチレン 0～10 重量%およびプロピレン系樹脂を 99～60 重量%の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの表面層 (B) が貼合された樹脂延伸フィルム (図 2 参照) などが好ましい。

#### 【0014】

これら樹脂延伸フィルムにおいては、印刷は表面層 (B) 側に設け、中間層 (II) およびヒートシール性樹脂層 (III) はコア層 (A) または裏面層 (C) 側に設けられる。

微多孔性樹脂延伸フィルムの密度は  $0.60 \sim 1.02 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは  $0.65 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは  $0.65 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$  の範囲である。

以上の熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I) の肉厚は  $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $40 \sim 200 \mu\text{m}$  の範囲である。その肉厚が  $20 \mu\text{m}$  未満であるとラベルイ

ンサーターによる金型へのラベルの挿入が正規の位置に固定されなかったり、ラベルにシワを生じるといった問題が生じやすい。逆に  $250\mu\text{m}$  を越えると、インモールド成形された容器とラベルの境界部分の強度が低下し、容器の耐落下強度が劣る。

上記各層の厚みは、(A) 層は好ましくは  $19\sim 170\mu\text{m}$  (より好ましくは  $38\sim 130\mu\text{m}$ )、(B) 層は好ましくは  $1\sim 40\mu\text{m}$  (より好ましくは  $2\sim 35\mu\text{m}$ )、(C) 層は好ましくは  $0\sim 40\mu\text{m}$  (より好ましくは  $0\sim 35\mu\text{m}$ ) である。

#### 【0015】

#### 中間層 (II)

##### (a) 熱可塑性樹脂

中間層 (II) を構成する熱可塑性樹脂としては、密度が  $0.940\sim 0.970\text{g}/\text{cm}^3$  の高密度ポリエチレン、密度が  $0.900\sim 0.935\text{g}/\text{cm}^3$  の低密度ないし中密度の高圧法ポリエチレン、密度が  $0.880\sim 0.940\text{g}/\text{cm}^3$  の直鎖線状ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体 (アルキル基の炭素数は  $1\sim 8$ )、エチレン・メタクリル酸共重合体の金属塩 (Zn、Al、Li、K、Na など) 等の融点が  $50\sim 130^\circ\text{C}$  のエチレン系樹脂が好ましい。

#### 【0016】

より好ましくは、結晶化度 (X線法) が  $10\sim 60\%$ 、数平均分子量が  $10,000\sim 40,000$  の高圧法ポリエチレン、又は直鎖線状ポリエチレンがよい。中でも容器への接着性の面からエチレン  $40\sim 98$  重量%と、炭素数が  $3\sim 30$  の  $\alpha$ -オレフィン  $60\sim 2$  重量%とを、メタロセン触媒、特にメタロセン・アルモキサン触媒、または、例えば、WO 92/01723 号国際公開パンフレット等の開示されているようなメタロセン化合物と、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンを形成する化合物とからなる触媒を使用して、共重合体させることにより得られる直鎖線状ポリエチレンが最適である。これらエチレン系樹脂は、単独でも、あるいは二種以上の混合物であってもよい。

中間層（I I）成分中の熱可塑性樹脂（a）の含有量は、通常50～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

【0017】

（b）永久帯電防止剤

中間層（I I）を構成する永久帯電防止剤としては、ポリアミド系共重合体である特開昭58-118838号公報および特開平6-317079号公報に記載のポリエーテルエステルアミドや、チバスペシャルティケミカルズ社のイルガスタット（商品名）を挙げることができる。

これらのうちで好ましいものは、

成分b1：両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200～5,000のポリアミドと

成分b2：数平均分子量300～5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物

とを反応させて得られる芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドである。

【0018】

上記成分（b）の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド（永久帯電防止剤）を構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド（成分b1）は、炭素数4～20のジカルボン酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下にアミド形成性モノマーを常法により開環重合或いは重縮合させることによって得られる（1）炭素数6～12またはそれ以上のラクタム開環重合体、（2）炭素数6～12またはそれ以上のアミノカルボン酸の重縮合体、若しくは、（3）炭素数4～20のジカルボン酸と炭素数6～12またはそれ以上のジアミンの重縮合体である。

【0019】

上記（1）のラクタム開環重合体を形成するラクタムとしては、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等を挙げることができる。

上記（2）のアミノカルボン酸の重縮合体を形成するアミノカルボン酸としては、例えば、 $\omega$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノエナント酸、 $\omega$ -アミノカプリ

ル酸、 $\omega$ -アミノペルゴン酸、 $\omega$ -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等を挙げることができる。

上記(3)のジカルボン酸とジアミンの重縮合体を形成するジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等を挙げることができる。また、ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等を挙げることができる。

#### 【0020】

上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上のものを使用しても良い。これらの中でも好ましいものは、カプロラクタム、ラウロラクタム、12-アミノドデカン酸、及び、アジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタム及び12-アミノドデカン酸である。

上記炭素数4~20のジカルボン酸としては、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩を挙げることができる。

#### 【0021】

これらの中で好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及び3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

上記両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(成分b1)の数平均分子量は、200~5,000、好ましくは500~3,000の範囲である。上記ポリアミド(成分b1)の数平均分子量が上記範囲未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、上記範囲を超過すると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を必要とする。

## 【0022】

成分(b)の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドを構成するもう一方の成分であるビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(成分b2)のビスフェノール類としては、ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン等を挙げることができる。これらの中で特に好ましいものはビスフェノールAである。

また、成分b2のアルキレンオキシド付加物を構成するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシド、及び、これらの二種以上の混合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいものはエチレンオキシドである。

## 【0023】

上記成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物の数平均分子量は、通常300~5,000、好ましくは1,000~3,000である。数平均分子量が、上記の範囲未満では帯電防止性能が不十分となり、上記範囲を超過すると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を必要とする。

上記芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(b)中の成分b2のアルキレンオキシド付加物の含有量は、前記成分b1と成分b2の合計重量に対して、通常20~80重量%、好ましくは25~75重量%の範囲である。

成分b2の含有量が上記範囲未満では成分(b)の帯電防止性能が劣り、上記範囲を超過すると成分(b)自体の耐熱性が低下するので好ましくない。

## 【0024】

芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド(成分b)の製造方法については、例えば、下記に示す製法①又は製法②を挙げることができる。

製法①： アミド形成性モノマー及び炭素数4~20のジカルボン酸を反応させて成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドを形成せしめ、これに成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を加えて、高温、減

圧下で重合反応を行なう方法。

製法②： アミド形成性モノマー及び炭素数4～20のジカルボン酸と成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を同時に反応槽に仕込み、水の存在下又は非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドを生成させ、その後、減圧下で成分b1の両末端にカルボキシル基を有するポリアミドと成分b2のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物との重合反応を行なう方法。

#### 【0025】

また、上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、モノブチルオキシド等の錫系触媒、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸亜鉛等の酢酸金属塩系触媒等を挙げることができる。これらエステル化触媒の使用量は、成分b1と成分b2の合計量に対して通常0.1～5重量%の範囲である。

芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド（成分b）の還元粘度（0.5重量% m-クレゾール溶液、25℃）は、通常0.5～4.0、好ましくは0.6～3.0の範囲内であることが望ましい。上記還元粘度が上記範囲未満であると耐熱性が悪く、上記範囲を超過すると成形性が低下する傾向がある。

中間層（II）成分中の永久帯電防止剤（b）の含有量は、通常5～45重量%、好ましくは5～40重量%である。上記成分bの量が上記範囲未満であると中間層（II）の帯電防止性が不十分であり、上記範囲を超過するとラベルの容器への融着力が低い。

#### 【0026】

##### （c）変性低分子量ポリエチレン

上記成分（c）に用いられる変性低分子量ポリエチレンは、成分（a）のエチレン系樹脂と、成分（b）の芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド（永久帯電防止剤）及び後述の成分（d）のポリアミド樹脂との相溶化剤機能を果たすものであり、水酸基、（無水）カルボン酸基、オキシアルキレン基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれる基を分子内に1個以上有するものが挙げられる。かかる変性低分子量ポリエチレン（成分c）の好ましいものとしては、下記の成分c

1 および成分 c 2 から選ばれる少なくとも一種が用いられる。

【0027】

成分 c 1 : 数平均分子量が通常 8 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 であり、酸価が通常 5 ~ 1 5 0、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 の変性低分子量ポリエチレン。

成分 c 2 : 数平均分子量が通常 8 5 0 ~ 2 8 , 0 0 0、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 であり、成分 c 1 の（無水）カルボン酸単位の一部または全部がアルカノールアミンおよび／または水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアリキレン化合物で二次変性されてなる変性低分子量ポリエチレン。

【0028】

成分 c 1

成分 c 1 の変性低分子量ポリエチレンとしては、エチレンを重合して得られる、又は高分子量ポリエチレンの熱減成法によって得られる数平均分子量 7 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の低分子量ポリエチレンに  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不飽和カルボン酸及び／又はその無水物を必要により有機パーオキシサイドの存在下、溶液法又は溶融法のいずれかの方法で反応させて変性することによって得ることができる。変性のし易さから、熱減成法によって得られる低分子量ポリエチレンを用いるのが好ましく、これは例えば特開平 3 - 6 2 8 0 4 号公報に開示された方法に準じて製造することができる。

【0029】

また、変性に使用する  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不飽和カルボン酸及び／又はその無水物としては、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸及び無水シトラコン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に好ましいものは無水マレイン酸である。

変性に使用するこれら  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不飽和カルボン酸及び／又はその無水物の含有量は、低分子量ポリエチレンの重量に基づき、通常 1 ~ 2 5 重量%、好ましくは 3 ~ 2 0 重量%の範囲である。

上記方法によって得られる成分 c 1 の数平均分子量が上記範囲未満であるとラベルの給排紙性が悪く、上記範囲を超過すると相溶化剤としての効果が乏しくな

り、ラベルの容器への融着力が低下する。

また、上記成分 c 1 の酸価が上記範囲未満であると相溶化剤としての効果が乏しく、上記範囲を超過すると色相が悪化するため、中間層 (I I) の着色の原因となる。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 成分 c 2

成分 c 2 は、上記成分 c 1 の (無水) カルボン酸単位の一部または全部をアルカノールアミン及び／又は水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物等で二次変性 (イミド化またはエステル化) することによって得ることができる。該アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等を挙げることができる。これらの中で特に好ましいものはモノエタノールアミンである。

#### 【 0 0 3 1 】

水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの様な両末端に水酸基を有する化合物、上記水酸基をアミノ基又はエポキシ基に置き換えた化合物等を挙げることができる。更に、アルコール類 (メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノールラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等)、フェノール類 (フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール等) 等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドが付加し、基本的に片末端に水酸基を有するポリアルキレン化合物等を挙げることができる。

#### 【 0 0 3 2 】

これらポリオキシアルキレン化合物の分子量は通常 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 の範囲である。二次変性率については特に制限はないが、成分 c 1 の (無水) カルボン酸単位の 1 0 ~ 1 0 0 モル%がイミド化またはエステル化されていることが好ましい。

成分 c 2 の数平均分子量が上記範囲未満ではラベルの給排紙性が低下し、上記

範囲を超過すると相溶化剤としての効果が乏しくなる。

上記で例示した変性低分子量ポリエチレン成分 c 1 および成分 c 2 は二種以上を併用しても良い。なお、分子中にカルボキシル基、水酸基及びポリオキシアルキレン基を全て有する変性低分子量ポリエチレンを使用しても良い。

本発明の中間層 (I I) 成分中の成分 (c) の含有量は、通常 0 ~ 2 0 重量%、好ましくは 3 ~ 1 5 重量%の範囲である。

成分 (c) の含有量が上記範囲を超過すると給排紙性が低下する。

#### 【 0 0 3 3 】

##### (d) ポリアミド樹脂

上記成分 (d) に用いられるポリアミド樹脂としては、(1) 炭素数 6 ~ 1 2 またはそれ以上のラクタムの開環重合体、(2) 炭素数 6 ~ 1 2 またはそれ以上のアミノカルボン酸の重縮合体及び (3) 炭素数 4 ~ 2 0 のジカルボン酸と炭素数 6 ~ 1 2 またはそれ以上のジアミンの重縮合体を挙げることができる。

具体的には、ナイロン 6 6、ナイロン 6 9、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 4 6 等を挙げることができる。また、ナイロン 6 / 6 6、ナイロン 6 / 1 1、ナイロン 6 / 1 2、ナイロン 6 / 6 6 / 1 2 等の共重合ポリアミド類も使用することができる。更には、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミン又は、脂肪族ジアミンから得られる芳香族含有ポリアミド類などを挙げることができる。

#### 【 0 0 3 4 】

これらの中でも特に好ましいものはナイロン 6 6、ナイロン 6、ナイロン 1 2 である。

成分 (d) のポリアミド樹脂には、相対粘度 (9 8 % 硫酸、濃度 1 g / 1 0 0 m-l、2 5 °C) が、通常 5 以下、好ましくは 1. 2 ~ 4 のものを使用するのが望ましい。

中間層 (I I) 中の成分 (d) のポリアミド樹脂の含有量は、通常 0 ~ 2 0 重量%、好ましくは 1 ~ 1 0 重量%の範囲である。上記成分 (d) の含有量が上記範囲を超過するとフィルム成形性が低下する。

## 【0035】

## (e) 任意成分

本発明の中間層 (II) 成分には、要求性能を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、染料、核剤、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

中間層 (II) の肉厚は  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲である。この肉厚は中間層 (II) の帯電防止性能が安定して発現するために  $0.5 \mu\text{m}$  以上必要であり、また、 $20 \mu\text{m}$  を越えると、帯電防止剤が無駄に消費されるばかりでなく、ラベルがカールし、オフセット印刷が困難となったり、ラベルを金型へ固定することが困難となるので好ましくない。

## 【0036】

## ヒートシール性樹脂層 (III)

ヒートシール性樹脂としては、オレフィン系樹脂が用いられ、密度が  $0.90 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$  の低密度ないし中密度の高圧法ポリエチレン、密度が  $0.880 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$  の直鎖線状ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体（アルキル基の炭素数は  $1 \sim 8$ ）、エチレン・メタクリル酸共重合体の金属塩（Zn、Al、Li、K、Na など）等の融点が  $50 \sim 130^\circ\text{C}$  のエチレン系樹脂が用いられる。

## 【0037】

これらのなかでも、結晶化度（X線法）が  $10 \sim 60\%$ 、数平均分子量が  $10,000 \sim 40,000$  の高圧法ポリエチレン、又は直鎖線状ポリエチレンが好ましい。中でも容器への接着性の面からエチレン  $40 \sim 98$  重量%と、炭素数が  $3 \sim 30$  の  $\alpha$ -オレフィン  $60 \sim 2$  重量%とを、メタロセン触媒、特にメタロセン・アルモキサン触媒、または、例えば、WO92/01723 号国際公開パンフレット等の開示されているようなメタロセン化合物と、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンを形成する化合物とからなる触媒を使用して、共重合体さ

せることにより得られる直鎖線状ポリエチレンが最適である。これらは、単独でも、あるいは二種以上の混合物であってもよい。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明のヒートシール性樹脂には、目的とするヒートシール性を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、染料、核剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

ヒートシール性樹脂層（ⅠⅠⅠ）の肉厚は0.5～20  $\mu$ m、好ましくは1～5  $\mu$ mの範囲である。この肉厚は、ラベル製造時におけるTダイのメヤニの発生や、ロール汚れを防止し、かつ、中空成形時にヒートシール性樹脂層（ⅠⅠⅠ）のフィルムがバリソンなどの溶融ポリエチレンやポリプロピレンの熱により溶解し、成形品の容器とラベルが強固に融着するために0.5  $\mu$ m以上必要であり、また、20  $\mu$ mを越えるとラベルがカールし、オフセット印刷が困難となったり、ラベルを金型へ固定することが困難となるので好ましくない。

#### 【 0 0 3 9 】

前述したようにラベルのヒートシール性樹脂層には、中空成形時のプリスターの発生を防止するために、特開平2-84319号公報、特開平3-260689号公報に開示するようにエンボス加工を施すことができる。

そのエンボス模様は、例えば2.54 cm当り5～200線のエンボス加工であって、逆グラビア型のパターンが好ましい。

これらのインモールド成形用ラベルは、必要であれば、コロナ放電加工等によって熱可塑性樹脂基材層（Ⅰ）の表面の印刷性を改善しておくことができる。

印刷は、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などの印刷を施して、バーコード、製造元、販売会社名、キャラクター、商品名、使用方法などが印刷されたものを使用することができる。

印刷されたラベル（1）は打抜加工により必要な形状寸法のラベルに分離される。このインモールド成形用ラベルは容器表面の一部に貼着される部分的なものであってもよいが、通常はカップ状容器の側面を取巻くブランクとして、中空成形では瓶状容器の表側及び／又は裏側に貼着されるラベルとして製造される。

【 0 0 4 0 】

(インモールド成形)

このインモールド成形用ラベルは、該ラベルを差圧成形金型の下雌金型の内面にラベルの印刷面が接するように設置した後、吸引により金型内壁に固定され、次いで容器成形材料樹脂シートの溶融物が下雌金型の上方に導かれ、常法により差圧成形され、ラベルが容器外壁に一体に融着されたラベル貼合容器が成形される。差圧成形は、真空成形、圧空成形のいずれも採用できるが、一般には両者を併用し、かつプラグアシストを利用した差圧成形が好ましい。

またこのラベルは、溶融樹脂パリソンを圧空により金型内壁に圧着する中空成形用インモールドラベルとして特に好適に使用できる。

このようにして製造されたラベル貼合容器は、ラベル(1)が金型内で固定された後に、ラベルと樹脂容器が一体に成形されるので、ラベル(1)の変形もなく、容器本体とラベル(1)の密着強度が強固であり、ブリスターもなく、ラベルにより加飾された外観が良好な容器となる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下に実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。

〔 I 〕 物性の測定方法と評価方法

実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。

(1) 物性の測定：

- (a) MFR：J I S - K - 7 2 1 0 に準拠
- (b) 密度：J I S - K - 7 1 1 2 に準拠
- (c) 不透明度：J I S - Z - 8 7 2 2 に準拠
- (d) 表面固有抵抗：

ラベルのヒートシール性樹脂層( I I I )側の表面固有抵抗を、20℃、相対湿度50%の雰囲気下で測定した。

【 0 0 4 2 】

(2) インモールド成形：

(e) ラベルの金型内への挿入適性：

横70mm、縦90mmの寸法に打抜いたラベルを、20℃、相対湿度40%の環境下、ぺんてる（株）製の自動ラベル供給装置にて、100枚連続で、ブロー成形用割型へ供給を行ない、成形を行った時のミス（2枚差しや、型よりラベルが落下する）の回数を計測した。

○：1回もミスが発生しない

△：1～5枚ミスが発生する

×：6枚以上ミスが発生する。

【0043】

(f) ラベルの容器への融着強度：

中空成形により容器に貼着したラベルを15mm幅に切り取り、ラベルと容器との間の接着強度を、島津製作所製の引張試験機「オートグラフ・AGS-D形」を用い、300mm/分の引張速度で、T字剥離することにより求めた。

ラベル使用上の判断基準は次の通りである。

400 (g/15mm) 以上 : 実用上全く問題がない

200～400 (g/15mm) : やや接着性が弱い、実用上問題がない

200 (g/15mm) 以下 : 実用上問題である

【0044】

(3) オフセット印刷における給紙性：

(g)：

三菱重工（株）製ダイヤーII型印刷機を使用し、25℃、相対湿度40%の環境下、菊半版（636mm×470mm）の紙サイズで、7000枚/時の速度で1000枚連続印刷した。その際にシート供給装置でのトラブル（2枚差しや、紙ずれ）により機械が停止した回数を、以下の基準により判断した。

○：1回も機械が停止しない

△：1～3回機械が停止する

×：4回以上機械が停止する

【0045】

(4) メヤニの発生

(h) :

ラベル製造時にメヤニが発生し、それが脱落することによるフィルムの異物（不良品）の発生頻度により、以下の基準により判断した。

○：生産開始後、6時間経過してもメヤニの発生が全くみられない。

△：生産開始後、1時間経過するとメヤニが成長し始め、5～10分間隔でメヤニの脱落がみられる。

×：生産開始直後からメヤニが発生し始め、1～5分間隔でメヤニの脱落がみられる。

【0046】

## 〔II〕実験例

### 〔芳香族環含有ポリエーテルエステルアミドの製造〕

内容量3リットルのステンレス製のオートクレーブ内に、12-アミノドデカン酸110部、アジピン酸16.3部、イルガノックス・1010（チバガイギー社製酸化防止剤；商品名）0.3部及び水7部を仕込みオートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、220℃の温度で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価107のポリアミドオリゴマーを117部得た。

次に、数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧の条件下で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。

このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度（ $\eta_{sp}/C$ 、m-クレゾール溶媒、25℃、 $C=0.5$ 重量%、以下同様）は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを〔b〕と略記する。

【0047】

### 〔変性低分子量ポリオレフィンの製造〕

熱減成して得られた数平均分子量3,000、密度 $0.92\text{ g/cm}^3$ の低分子量ポリエチレン95部と無水マレイン酸5部およびキシレン60部を窒素気流下140℃の温度で熔融し、次いでこれにターシャリーブチルパーオキサイド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後1時間反応

を行った。反応終了後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリエチレンを得た。

このものの酸価は25.7、数平均分子量は5,000であった。この変性物を〔c〕と略記する。

【0048】

〔ラベルの製造例〕

(実施例1)

(1) 日本ポリケム(株)製ポリプロピレンである“ノバテックPP、MA-8”(商品名、融点164℃)67重量%、日本ポリケム(株)製、高密度ポリエチレン“ノバテックHD、HJ580”(商品名、融点134℃、密度0.960g/cm<sup>3</sup>)10重量%および粒径1.5μmの炭酸カルシウム粉末23重量%よりなる樹脂組成物(A)を押出機を用いて溶融混練した後、ダイより250℃の温度でシート状に押し出し、約50℃の温度となるまでこのシートを冷却した。

次いで、このシートを約153℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に4倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。

【0049】

(2) 別に、日本ポリケム(株)製ポリプロピレン“ノバテックPP、MA-3”(商品名;融点165℃)51.5重量%、密度0.960g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン“HJ580”3.5重量%、粒径1.5μmの炭酸カルシウム粉末42重量%、粒径0.8μmの酸化チタン粉末3重量%よりなる組成物(B)を別の押出機を用いて240℃で溶融混練し、これを前記縦延伸フィルムの表面にダイよりフィルム状に押し出し、積層(B/A)して、表面層/コア層の積層体を得た。

【0050】

(3) メタロセン触媒を用いてエチレンと1-ヘキセンを共重合させて得たMFRが18g/10分、密度が0.898g/cm<sup>3</sup>、融点90℃であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(1-ヘキセン含量22重量%、結晶化度30、数平均分子量23,000)46重量%と、MFRが4g/10分、密度が0.92g/cm<sup>3</sup>、融点110℃の高圧法低密度ポリエチレン16重量%と、MFRが

5 g/10分、密度が $0.935 \text{ g/cm}^3$ 、融点 $125^\circ\text{C}$ の直鎖線状低密度ポリエチレン10重量%の混合物72重量%と、前記製造例にて得られたポリエーテルエステルアミド〔b〕17重量%と、ポリアミド樹脂（UBEナイロン6）を6重量%、及び前記製造例にて得られた酸変性低分子量ポリエチレン〔c〕を5重量%を、タンブラーミキサーで3分間混合した後、 $230^\circ\text{C}$ の温度に設定されたベント付二軸押出機で混練し、これをダイよりストランド状に押し出しカッティングして中間層用ペレット（II）を得た。

## 【0051】

（4）メタロセン触媒を用いてエチレンと1-ヘキセンを共重合させて得たMFRが $18 \text{ g/10分}$ 、密度が $0.898 \text{ g/cm}^3$ 、融点 $90^\circ\text{C}$ であるエチレン・1-ヘキセン共重合体（1-ヘキセン含量22重量%、結晶化度30、数平均分子量23,000）70重量%と、MFRが $4 \text{ g/10分}$ 、密度が $0.92 \text{ g/cm}^3$ 、融点 $110^\circ\text{C}$ の高圧法低密度ポリエチレン30重量%の混合物をタンブラーミキサーで3分間混合し、ヒートシール性樹脂層用ペレット（III）を得た。

## 【0052】

（5）ポリプロピレン“MA-3”51.5重量%、高密度ポリエチレン“HJ580”3.5重量%、粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粉末42重量%および粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末3重量%よりなる組成物（C）と、前記中間層用ペレット（II）、ヒートシール性樹脂層用ペレット（III）を、それぞれ別の押出機を用い $230^\circ\text{C}$ で溶融混練し、一台の共押出ダイに供給して該ダイ内で $230^\circ\text{C}$ にて積層した後フィルム状に押し出し、前記表面層/コア層用の積層体（B/A）のA層側に、ヒートシール性樹脂層（III）が外側になるように押し出し、これを金属ロールとゴムロールよりなるエンボスロール（1インチあたり150線、逆グラビア型）に通し、ヒートシール性樹脂層側に $0.17 \text{ mm}$ 間隔のパターンをエンボス加工した。

## 【0053】

この5層フィルム（B/A/C/II/III）をテンターオープンに導き、 $155^\circ\text{C}$ まで再加熱した後、横方向に7倍延伸し、引き続き $164^\circ\text{C}$ で熱セット

した後、55℃まで冷却し耳部をスリットした。更に表面層（B層）側に、70 W/m<sup>2</sup> /分のコロナ放電処理をした。このものの密度は0.79 g/cm<sup>3</sup>、肉厚が100 μm（各層厚みB/A/C/II/III=30/40/25/3/2 μm）の5層構造の微多孔性樹脂延伸フィルムを得た。

このフィルムのヒートシール層（III）側の表面平均粗さ（Ra）を、表面粗さ計（（株）小坂研究所製、サーフコーダーSE-30）にて測定したところ、3 μmであった。

これらを製造した際の、押出し開始から6時間経過後のダイス先端のメヤニの発生状況を確認したところ、まったく発生はみられなかった。

この5層構造の積層延伸樹脂フィルムの表面層（B）側に、25℃、相対湿度40%の環境にてオフセット印刷を施したところ、静電気の発生が少ない為、印刷の給排紙がスムーズで、途中で停止するようなこともなかった。

#### 【0054】

次いで、これを断裁及び打ち抜き加工して、インモールド成形用ラベル（1）（横70 mm、縦90 mm）を得た。このラベルのヒートシール樹脂層（III）側の表面固有抵抗の測定を行った。これらの結果を表1に示す。

又、これらのインモールド成形用ラベル（1）を自動ラベル供給装置を用いてブロー成形用割型の一方に真空を利用して印刷面側が金型と接するように固定した後、高密度ポリエチレン（融点134℃）のパリソンを200℃で溶融押出し、次いで割型を型締めした後、4.2 kg/cm<sup>2</sup>の圧空をパリソン内に供給し、パリソンを膨張させて型に密着させて容器状とすると共にインモールド用ラベルと融着させ、次いで該型を冷却した後、型開きをしてラベルが貼着した中空容器を取り出した。この際の、ラベルの金型内への挿入適性、ブリスターの発生の有無、ラベルの密着強度を表1に示す。

このラベル貼合中空容器は印刷の退色もなく、ラベルの収縮やブリスターの発生も見受けられなかった。容器とラベルの融着強度は580 g/15 mm幅であった。このものの評価結果を表1に示す。

#### 【0055】

（実施例2～5、比較例1～5）

実施例 1 において、中間層 (I I) およびヒートシール性樹脂層 (I I I) の押出機の吐出量を変更し、肉厚を表 1 に記載のものに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてインモールド成形用ラベルを得た。このものの評価結果を表 1 に示す。

(比較例 6)

特開平 1 1 - 3 5 2 8 8 号公報の実施例 4 の記載に基づきインモールド成形ラベルを製造し、評価した。結果を表 1 に示す。このものは製造時のメヤニ発生が顕著であった。

【 0 0 5 6 】

(実施例 6)

実施例 1 において、中間層 (I I) を以下のものとした以外は、実施例 1 と同様にしてインモールド成形用ラベルを得た。

メタロセン触媒を用いてエチレンと 1 - ヘキセンを共重合させて得た M F R が  $18 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度が  $0.898 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、融点  $90^\circ\text{C}$  であるエチレン・1 - ヘキセン共重合体 (1 - ヘキセン含量 22 重量%、結晶化度 30、数平均分子量 23,000) 60 重量%と、M F R が  $4 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度が  $0.92 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、融点  $110^\circ\text{C}$  の高圧法低密度ポリエチレン 30 重量%と、永久帯電防止剤成分としてイルガスタット P 1 8 (商品名、チバススペシャルティケミカルズ社製、融点  $173^\circ\text{C}$ ) 10 重量%をタンブラーミキサーで 3 分間混合した後、 $230^\circ\text{C}$  の温度に設定されたベント付二軸押出機で混練し、これをダイよりストランド状に押し出しカッティングしたペレットを使用した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 7)

実施例 6 において、イルガスタット P 1 8 を、イルガスタット P 2 2 (商品名、チバススペシャルティケミカルズ社製、融点  $220^\circ\text{C}$ ) に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインモールド成形用ラベルを得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 8)

実施例 1 におけるコア層用樹脂組成物 (A)、表面層用樹脂組成物 (B)、中

間層用ペレット (I I)、ヒートシール性樹脂層用ペレット (I I I) を、それぞれ 2 5 0℃、2 4 0℃、2 3 0℃、2 3 0℃に設定された別の押出機にて溶融混練した後、ダイ内で、B/A/I I/I I Iとなるように積層して押出成形し、7 0℃まで冷却して4層構造のシートを得た。このシートを1 2 0℃まで加熱した後、金属ロールとゴムロールよりなるエンボスロール (1インチあたり2 0 0線、逆グラビア型)に通し、ヒートシール性樹脂層側に0. 1 3 m m間隔のパターンをエンボス加工した。その後同じ温度にて縦方向に6倍にロール間延伸した。

次いで5 0℃まで冷却した後、耳部をスリットし、更に表面層 (B層) 側に、 $5 0 \text{ W/m}^2$  /分のコロナ放電処理をした。このものの密度は $0. 9 1 \text{ g/cm}^3$ 、肉厚が9 0  $\mu\text{m}$  (各層厚みB/A/I I/I I I=5/8 0/3/2  $\mu\text{m}$ ) の4層構造の微多孔性樹脂延伸フィルムを得た。このフィルムのヒートシール層 (I I I) 側の表面平均粗さ (R a) は2. 3  $\mu\text{m}$ であった。このものの評価結果を表1に示す。

## 【0 0 5 9】

## (実施例9)

(1) 日本ポリケム (株) 製ポリプロピレンである“ノバテック P P、MA-8” (商品名、融点1 6 4℃) 8 8重量%、日本ポリケム (株) 製、高密度ポリエチレン“ノバテック H D、H J 5 8 0” (商品名、融点1 3 4℃、密度 $0. 9 6 0 \text{ g/cm}^3$ ) 1 0重量%および粒径1. 5  $\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粉末2重量%よりなる樹脂組成物 (A) を押出機を用いて溶融混練したのち、ダイより2 5 0℃の温度でシート状に押出し、約5 0℃の温度となるまでこのシートを冷却した。

次いで、このシートを約1 5 3℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に4倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。

## 【0 0 6 0】

(2) 別に、日本ポリケム (株) 製ポリプロピレン“ノバテック P P、MA-3” (商品名; 融点1 6 5℃) 8 5重量%、密度 $0. 9 6 0 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレン“H J 5 8 0” 5重量%、粒径1. 5  $\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粉末1

0重量%よりなる組成物(B)を別の押出機を用いて240℃で熔融混練し、これを前記縦延伸フィルムの表面にダイよりフィルム状に押し出し、積層(B/A)して、表面層/コア層の積層体を得た。

(3) ポリプロピレン“MA-3”88重量%、高密度ポリエチレン“HJ580”10重量%、粒径1.5 $\mu$ mの炭酸カルシウム粉末2重量%よりなる組成物(C)と、前記中間層用ペレット(II)、ヒートシール性樹脂層用ペレット(III)を、それぞれ別の押出機を用い230℃で熔融混練し、一台の共押出ダイに供給して該ダイ内で230℃にて積層した後フィルム状に押し出し、前記表面層/コア層用の積層体(B/A)のA層側に、ヒートシール性樹脂層(III)が外側になるように押し出し、実施例1と同様の方法でエンボス加工した。

#### 【0061】

この5層フィルム(B/A/C/II/III)をテンターオープンに導き、160℃まで再加熱した後、横方向に7倍延伸し、引き続き164℃で熱セットした後、55℃まで冷却し耳部をスリットした。更に表面層(B層)側に、70W/m<sup>2</sup>/分のコロナ放電処理をした。このものの密度は0.90g/cm<sup>3</sup>、肉厚が80 $\mu$ m(各層厚みB/A/C/II/III=20/40/15/3/2 $\mu$ m)の5層構造の樹脂延伸フィルムを得た。

このフィルムのヒートシール層(III)側の表面平均粗さ(Ra)は2.5 $\mu$ m、またJIS-Z-8722による不透明度は15%であった。このものの評価結果を表1に示す。

#### 【0062】

##### (実施例10)

実施例9において、コア層用の樹脂組成物(A)の組成を、ポリプロピレンMA-8を90重量%、炭酸カルシウム粉末を0重量%に変更した以外は、実施例7と同様の方法で、肉厚が80 $\mu$ m(各層厚みB/A/C/II/III=20/40/15/3/2 $\mu$ m)の5層構造の樹脂延伸フィルムを得た。

このフィルムのヒートシール層(III)側の表面平均粗さ(Ra)は2.4 $\mu$ m、またJIS-Z-8722による不透明度は9%であった。このものの評価結果を表1に示す。

## 【 0 0 6 3 】

## ( 実施例 1 1 )

実施例 1 0 におけるコア層用樹脂組成物 ( A ) 、表面層用樹脂組成物 ( B ) 、中間層用ペレット ( I I ) 、ヒートシール性樹脂層用ペレット ( I I I ) を、それぞれ 2 5 0 ℃、2 4 0 ℃、2 3 0 ℃、2 3 0 ℃に設定された別の押出機にて熔融混練した後、ダイ内で、B / A / I I / I I I となるように積層して押出成形し、7 0 ℃まで冷却して4層構造のシートを得た。それ以外は実施例 8 と同様の方法にて密度は  $0.90\text{ g/cm}^3$  、肉厚が  $80\text{ }\mu\text{m}$  (各層厚み B / A / I I / I I I =  $5/70/3/2\text{ }\mu\text{m}$ ) の4層構造の一軸延伸フィルムを得た。このフィルムのヒートシール層 ( I I I ) 側の表面平均粗さ ( R a ) は  $2.2\text{ }\mu\text{m}$  、また J I S - Z - 8 7 2 2 による不透明度は 8 % であった。このものの評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 4 】

【表 1】

表 1

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
中間層 (II)	肉厚 (μm)	3	4	15	1	2	3	3	3	3	3	3
ヒートシール性樹脂層 (III)	肉厚 (μm)	2	1	2	4	15	2	2	2	2	2	2
評価	製造時のメヤニの発生によるフィルムの欠陥	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	オフセット印刷時の給排紙性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面固有抵抗 (Ω/□)	4E+12	2E+12	7E+11	6E+12	8E+12	4E+11	2E+10	8E+11	6E+12	5E+12	9E+11
	パールの金型への挿入適性	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○
容器との密着強度		580	520	650	660	790	620	640	560	430	410	450

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
中間層 (II)	肉厚 (μm)	5	4	25	0.2	2	5
ヒートシール性樹脂層 (III)	肉厚 (μm)	0	0.2	2	4	25	0
評価	製造時のメヤニの発生によるフィルムの変形	×	×	○	○	○	×
	オフセット印刷時の給排紙性	○	○	○	△	○	○
	表面固有抵抗 (Ω/□)	8E+11	9E+11	4E+11	2E+14	6E+13	1E+12
	パールの金型への挿入適性	○	○	×	×	×	○
容器との密着強度		470	380	780	650	820	470

表面固有抵抗：パールのヒートシール性樹脂層側の測定例

【0065】

【表2】

表2

	表面層 (B)				コア層 (A)				裏面層 (C)				中間層 (II)		ヒート処理性 樹脂層 (III)		不透明度 (%)	
	MA-3	HJ580	CaCO3	TiO2	延伸	肉厚	MA-8	HJ580	CaCO3	TiO2	延伸	肉厚	延伸	肉厚	延伸	肉厚		
実施例1	51.5	3.5	42	3	1軸	30	67	10	23	2軸	40	51.5	3.5	42	3	1軸	25	95
実施例2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
実施例3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
実施例4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
実施例5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95
比較例6	特開平11-352888の実施例4																	
実施例6	51.5	3.5	42	3	1軸	5	67	10	23	1軸	80	-	-	-	-	-	-	92
実施例7	85	5	10	-	"	20	88	10	2	2軸	40	88	10	2	-	1軸	15	15
実施例8	85	5	10	-	"	20	90	10	-	2軸	40	88	10	2	-	1軸	15	9
実施例9	85	5	10	-	"	5	90	10	-	1軸	70	-	-	-	-	-	-	3

MA-3 : 日本リカム (株) 社製 ポリアリレート  
 MA-8 : 日本リカム (株) 社製 ポリアリレート  
 HJ580 : 日本リカム (株) 社製 高密度ポリエチレン  
 CaCO<sub>3</sub> : 炭酸カルシウム粉末 平均粒径1.5μm  
 TiO<sub>2</sub> : 酸化チタン粉末 平均粒径0.8μm

【 0 0 6 6 】

【発明の効果】

本発明は、ラベル製造時のメヤニの発生やロール汚れがなく、年間を通して印刷、断裁、打ち抜き加工、金型へのインサートが良好で、容器への融着強度が高いインモールド成形用ラベルを与える。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

一態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

【図 2】

別の態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

【図 3】

更に、別の態様のインモールド成形用ラベルの断面の部分拡大図である。

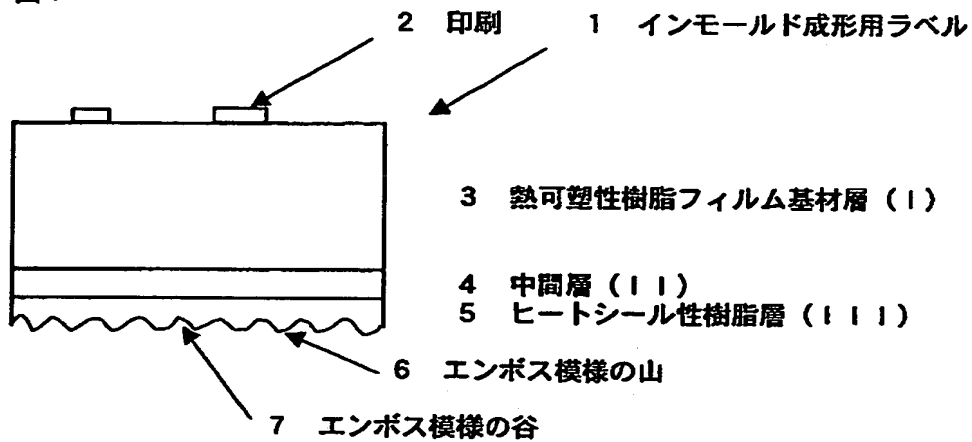
【符号の説明】

- 1 インモールド成形用ラベル
- 2 印刷
- 3 熱可塑性樹脂フィルム基材層 (I)
- 4 中間層 (I I I)
- 5 ヒートシール性樹脂層 (I I I)
- 6 エンボス模様の山
- 7 エンボス模様の谷

【書類名】 図面

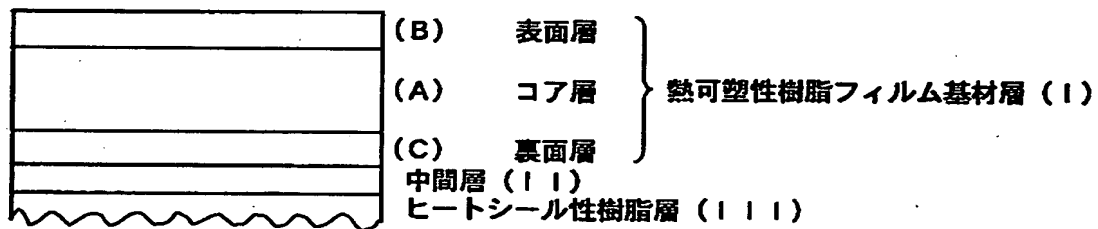
【図 1】

図 1



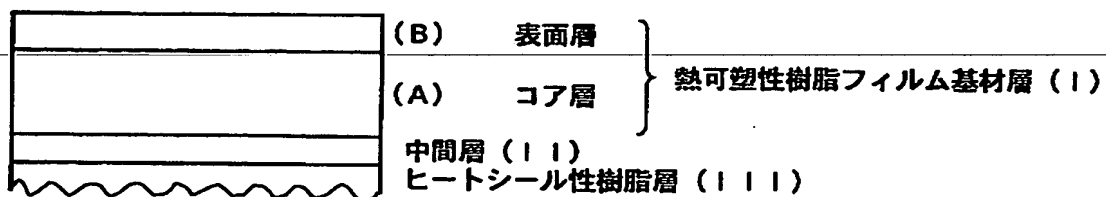
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ⅰ）、中間層（Ⅱ）、ヒートシール性樹脂層（Ⅲ）よりなる多層フィルムであって、中間層（Ⅱ）が永久帯電防止剤を含有した熱可塑性樹脂組成物よりなるものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル。

【効果】 ラベル製造時のメヤニの発生やロール汚れがなく、年間を通して印刷、断裁、打ち抜き加工、金型へのインサートが良好で、容器への融着強度が高いインモールド成形用ラベルを与える。

【選択図】 なし

特2000-221735

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-221735
受付番号	50000927182
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 7月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 7月24日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000122313]

1. 変更年月日 1994年11月11日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地  
氏 名 王子油化合成紙株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 9日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地  
氏 名 株式会社ユボ・コーポレーション